

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-149823

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

C08F 8/04

(21)Application number : 05-329621

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1993

(72)Inventor : MIYAZAWA SATORU
YAMAHARA NOBORU
YAMAMOTO KEIICHI
MATSUKI YASUO**(54) PRODUCTION OF HYDROGENATED RING OPENING POLYMER****(57)Abstract:**

PURPOSE: To provide a method for producing a hydrogenated ring opening polymer in which the ring opening polymer of a tetracyclododecene compound can be hydrogenated at an ultrahigh hydrogenation ratio and the hydrogenation can readily be carried out.

CONSTITUTION: This method for producing a hydrogenated ring opening polymer is to use a ruthenium compound expressed by the general formula RuH_kZ_n [Z denotes $PR_1R_2R_3$ and/or $R_2R_1P-R_4-PR_1R_2$ (R_1 , R_2 and R_3 are each same or different and an alkyl group, an alkenyl group, an alkoxy group, an aryl group or an allyloxy group; R_4 is an alkylene group); (k) denotes an integer of 1-4; (n) denotes an integer of 1-4] as a hydrogenating catalyst in a method for hydrogenating nonaromatic carbon-carbon double bonds present in a ring opening polymer obtained from a monomer containing a norbornene derivative in the presence of the hydrogenating catalyst and thereby producing the hydrogenated ring opening polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-149823

(43) 公開日 平成7年(1995)6月13日

(51) Int.Cl.⁹

C 0 8 F 8/04

識別記号

MGB

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-329621

(22) 出願日 平成5年(1993)12月2日

(71) 出願人 000004178

日本合成ゴム株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 宮沢 哲

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 山原 登

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 山本 圭一

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大井 正彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 開環重合体水素化物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 テトラシクロドデセン化合物の開環重合体を極めて高い水素化率で水素化することが可能であり、しかも、容易に水素化反応を実行することのできる開環重合体水素化物の製造方法を提供すること。

【構成】 ノルボルネン誘導体を含む単量体から得られる開環重合体中に存在する非芳香族性炭素-炭素二重結合を水素化触媒の存在下に水素化することにより開環重合体水素化物を製造する方法において、水素化触媒として、一般式『 $R_u H_k Z_n$ 』〔 Z は $PR^1 R^2 R^3$ および/または $R^2 R^1 P-R^4 -PR^1 R^2 (R^1, R^2, R^3$ はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアリルオキシ基、 R^4 はアルキレン基)を示し、 k は1~4の整数であり、 n は1~4の整数である。〕で表されるルテニウム化合物を用いることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性単量体を開環重合させて得られる開環重合体中に存在する非芳香族性炭素-炭素二重結合を水素化触媒の存在下に水素化することにより開環重合体水素化物を製造する方法において、

水素化触媒として、下記一般式 (I) で表されるルテニウム化合物を用いることを特徴とする開環重合体水素化物の製造方法。

一般式 (I) RuH_kZ_n

〔式中、Z は $PR^1R^2R^3$ および/または $R^2R^1P-R^4-PR^1R^2$ (R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアリルオキシ基を示し、 R^4 はアルキレン基を示す。) を示し、k は 1~4 の整数であり、n は 1~4 の整数である。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、開環重合体水素化物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ノルボルネン誘導体の開環重合体 (開環共重合体を含む。以下について同じ。) の水素化物は、優れた光学特性および耐熱性を有する透明樹脂として有用なものであり、各種の開環重合体水素化物およびその製造方法が提案されている。

【0003】 斯かる開環重合体水素化物として、例えば 8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ

[4, 4, 0, 1^{2,5}, 1^{7,10}] -3-ードセンを W、Mo、Re、Ti などの遷移金属化合物から選ばれた重合触媒、あるいは前記の遷移金属と、Li、Mg、Al、Sn などの有機金属化合物とを組み合わせる重合触媒の存在下で開環重合反応を行って得られる開環重合体を更に水素化して得られる開環重合体水素化物が知られている。

【0004】 一方、炭素-炭素間二重結合を有する重合体を水素化する方法として、

① Ti、Co、Ni などの有機酸塩またはアセチルアセトン塩と、Li、Mg、Al、Sn などの有機金属化合物を組み合わせる、いわゆるチグラー型の均一系触媒を用いる方法、

② パラジウム、白金、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属をカーボン、アルミナ、シリカ・アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持してなる担持型貴金属系触媒を用いる方法、

③ ニッケルなどの卑金属を用いた固体触媒を用いる方法、

④ ロジウム、ルテニウムなどの貴金属錯体触媒を用いる方法などが知られている。

【0005】 しかしながら、これらの方法は、いずれも、工業的には十分に満足すべきものではない。すなわち、①の方法は、不均一系反応である②の方法に比して、少量の触媒でしかも低い反応温度と低い水素圧の穏やかな水素化反応条件で反応が進行する特長があるが、この①の方法においては、触媒が空気、水、その他の極性化合物によって失活しやすく、このため、失活の原因となる物質を予め除去したり、水素化反応それ自体を空気や水を十分に遮断した状態で行う必要があるなど、取扱いが煩雑である。しかも極性の大きい溶媒を使用する場合には反応活性が低下するため、使用することのできる溶媒の範囲に制約がある。

【0006】 特に極性置換基を有するノルボルネン系重合体などの極性基を有する重合体を水素化する場合において必要とされる、当該重合体に対して高い溶解性を有し、しかも十分に高い反応活性が維持される溶媒の選択は極めて困難である。

【0007】 上記②の方法は、水素化されるべき重合体が極性基を有するものであっても水素化率が低下することがなく、水素化反応系に水が存在しても反応活性に大きな影響を与えず、更に使用に供した触媒を単に濾過をするだけで簡単に回収することができる利点があるが、反面、高い水素化率を得るためには多量の触媒を使用することが必要であり、また、触媒の寿命が極めて短く、回収された触媒はその活性が大幅に低下してしまう。そのため、例えば水素化反応をバッチ式で行って触媒を再使用すると、第二回目の水素化率は第一回目の水素化率に比して大幅に低下してしまうという工業上致命的な欠点を有する。

【0008】 ③の方法は、使用する触媒は安価ではあるが、重合体の水素化反応においては十分な水素化率を得ることができない、という欠点を有する。

【0009】 ④の方法は、使用する触媒が高価であってしかもその活性が十分な高いものでなく、触媒の回収および再使用が困難であり、結局、製造コストが非常に高いものとなる、という欠点を有する。

【0010】 以上のように、上記の各方法はいずれも工業的に実施する上で必ずしも好適な方法ではなく、具体的な重合体水素化物の性質などに応じて各種の触媒系が選択されているのが実情である。

【0011】 また、例えば④の方法において、貴金属元素の中では比較的安価なルテニウム金属の特定の錯体を用いる技術が報告されている (特開昭 64-45403 号公報、特開昭 64-45404 号公報、特開平 1-113407 号公報参照)。

【0012】 これらの技術は、共役ジエン化合物の重合体を水素化するためのものであるが、当該水素化触媒は、工業的な実施という観点から十分な活性を有するものではないため、例えば水素化されるべき重合体に対して、ルテニウム金属として約 800 ppm の多量の触

媒を使用する必要がある。また、水素化反応のための重合体の溶液の濃度が低く制限され、従ってこの点においても有利な方法ということとはできない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】以上のように、これら①～④の方法において用いられているような従来の水素化触媒は常に良好な触媒作用を発揮するものではなく、水素化されるべき重合体の種類、水素化反応の条件などによって実際に得られる触媒効率が異なる。従って、ある重合体に対して高い水素化率が達成されるからといって、他の重合体に対しても同様の水素化率が期待できるものではなく、また、ある反応条件において高い水素化率が達成されるからといって、他の反応条件においても同様の水素化率が期待できるものではない。

【0014】特に、重合体が、水素化されるべき炭素-炭素間二重結合の近傍に大きな原子団による基を有するテトラシクロドデセン化合物の開環重合体のような場合には、嵩高いトリシクロドデカン環が存在するため、立体障害が大きくて高い水素化率で水素化させることは困難とされている。

【0015】本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、本発明の目的は、極性基の存在の有無に関わらず、任意のテトラシクロドデセン化合物の開環重合体において、これを極めて高い水素化率で水素化することが可能であり、しかも、容易に水素化反応を実行することのできる開環重合体水素化物の製造方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明の開環重合体水素化物の製造方法は、少なくとも1種のノルボルネン誘導体よりなる単量体またはこの単量体およびこれと共重合可能な共重合性単量体を開環重合させて得られる開環重合体中に存在する非芳香族性炭素-炭素二重結合を水素化触媒の存在下に水素化することにより開環重合体水素化物を製造する方法において、水素化触媒として、下記一般式(I)で表されるルテニウム化合物を用いることを特徴とする。

一般式(I) $RuH_k Z_n$

〔式中、Zは $PR^1 R^2 R^3$ および/または $R^2 R^1 P-R^4$ - $PR^1 R^2$ (R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ同一もしくは異なるアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基またはアリルオキシ基を示し、 R^4 はアルキレン基を示す。)を示し、kは1～4の整数であり、nは1～4の整数である。〕

【0017】以下、本発明について具体的に説明する。本発明においては、ノルボルネン誘導体よりなる単量体(以下「特定単量体」ともいう)をメタセシス触媒によって開環重合して得られる開環重合体を、更に水素化させる場合において、当該水素化反応を、上記一般式

(I)で表されるルテニウム化合物(以下「特定のルテ

ニウム化合物」ともいう)よりなる水素化触媒を用いて行う。

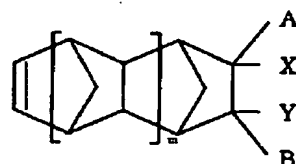
【0018】<特定単量体>本発明によって水素化されるべき開環重合体は、少なくとも1種の特定単量体の開環重合反応によって得ることができる。

【0019】開環重合反応に供される特定単量体は、ノルボルネン構造を有する化合物であり、例えば、下記一般式(II)で表される化合物を挙げることができる。

【0020】

【化1】

一般式(II)



【0021】〔式中、AおよびBは水素原子または炭素数1～10の炭化水素基であり、XおよびYは水素原子、ハロゲン原子または一価の有機基を示し、mは0または1である。〕

【0022】特定単量体の具体例としては、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3,6}.1^{10,13}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘプタデセン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-8-デセン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン、ヘプタシクロ[8.7.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,17}.0^{3,8}.0^{12,16}]-5-イコセン、トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ドデセン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、9-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-フルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8,8-ジフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-クロロ-8,9,9-トリフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8,8,9,9-テトラフルオロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8,8,9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、8-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

5

ンその他を挙げることができる。

【0023】上記の特定単量体は必ずしも単独で用いられる必要はなく、二種以上を用いて開環共重合することもできる。

【0024】＜共重合性単量体＞開環重合体は、上記の特定単量体を単独で開環重合させたものであってもよいが、当該特定単量体と共重合性単量体とを開環共重合させたものであってもよい。この場合に使用される共重合性単量体の具体例としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン、トリシクロ

[5, 2, 1, 0^{2.6}] - 3-デセンなどのシクロオレフィンを挙げることができる。更にポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、ポリノルボルネンなどの主鎖に炭素-炭素間二重結合を含む不飽和炭化水素系ポリマーなどの存在下に特定単量体を開環重合させてもよい。そして、この場合に得られる開環共重合体の水素化物は、耐衝撃性の大きい樹脂の原料として有用である。

【0025】＜開環重合触媒＞開環重合反応は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などの白金族化合物の存在下に行われる。また、(a) W、Mo および Re の化合物から選ばれた少なくとも1種と、(b) デミングの周期律表 I A 族元素 (例えば Li、Na、K など)、II A 族元素 (例えば Mg、Ca など)、II B 族元素 (例えば Zn、Cd、Hg など)、III A 族元素 (例えば B、Al など)、IV A 族元素 (例えば Si、Sn、Pb など) あるいは IV B 族元素 (例えば Ti、Zr など) の化合物であって、少なくとも1つの当該元素-炭素結合あるいは当該元素-水素結合を有するものから選ばれた少なくとも1種との組合せからなる触媒であってよく、またこの場合に触媒の活性を高めるために、後述の添加剤 (c) が添加されたものであってもよい。

【0026】(a) 成分として適当な W、Mo あるいは Re の化合物の代表例としては、WCl₆、MoCl₅、ReOCl₃ など特願平 1-240517 号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0027】(b) 成分の具体例としては、n-C₄H₉Li、(C₂H₅)₃Al、(C₂H₅)₂AlCl、LiH など特願平 1-240517 号公報に記載の化合物を挙げることができる。

【0028】添加剤である (c) 成分の代表例としては、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類などを好適に用いることができるが、更に特開平 1-240517 号公報に示される化合物を使用することができる。

【0029】(a) 成分と (b) 成分との割合は、金属原子比で (a) : (b) が、通常 1 : 1 ~ 1 : 20、好ましくは 1 : 2 ~ 1 : 10 の範囲とされる。

6

【0030】(a) 成分と (c) 成分との割合は、モル比で (c) : (a) が 0.005 : 1 ~ 10 : 1、好ましくは 0.05 : 1 ~ 2 : 1 の範囲とされる。

【0031】＜開環重合反応溶媒＞開環重合反応において用いられる溶媒としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどのアルカン類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナンなどのシクロアルカン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素、クロロブタン、ブromoヘキサン、塩化メチレン、ジクロロエタン、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼンなどのハロゲン化アルカン、アリールなどの化合物、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸 iso-ブチル、プロピオン酸メチルなどの飽和カルボン酸エステル類、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類などを挙げることができる。これらのうち、芳香族炭化水素が好ましい。

【0032】＜開環重合体の分子量＞本発明において水素化反応の対象とされる開環重合体は、分子量の大きさが固有粘度 (η_{inh}) で 0.2 ~ 5.0 である範囲のものが好適である。

【0033】一般的に分子量が大きくなるに従って高い水素化率を得ることが困難となるが、本発明によれば高分子量の重合体であっても比較的容易に高い水素化率を得ることができる。

【0034】開環重合体の分子量は重合温度、触媒の種類、溶媒の種類によっても調整することができるが、より好ましくは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン類などを反応系に共存させ、その量を変えることによって調整することが好ましい。

【0035】＜水素化触媒＞本発明の方法に使用する水素化触媒は、上記の一般式 (I) で表される特定のルテニウム化合物である。従って、本発明においては、ルテニウム金属を多孔性単体に担持させたものは用いられない。

【0036】本発明において、水素化触媒として好適に用いられる特定のルテニウム化合物の具体例としては、例えば RuH₂ [P(C₆H₅)₃]₄、RuH₂ [P(C₆H₄CH₃)₃]₄、RuH₂ [P(C₆H₃(CH₃)₂)₃]₄、RuH₂ [P(C₆H₉)₃]₄、RuH₂ [(C₆H₅)₂P(C₆H₂)₂P(C₆H₅)₂]₂、RuH₂ [(C₆H₅)₂P(CH₂)₃P(C₆H₅)₂]₂、RuH₂ [(C₆H₅)₂P(CH₂)₄P(C₆H₅)₂]₂、RuH₄ [P(C₆H₅)₃]₃、RuH₄ [P(C₆H₄CH₃)₃]₃、RuH₄ [P(C₆H₃(CH₃)₂)₃]₃、RuH₄ [P(C₆H₉)₃]₃、RuH₄ [(C₆H₅)₂P(CH₂)

$2 \text{ P (C}_6\text{H}_5)_2]_2$ 、 $\text{RuH}_4 [(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ P (CH}_2)_3 \text{ P (C}_6\text{H}_5)_2]_2$ 、 $\text{RuH}_4 [(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ P (CH}_2)_4 \text{ P (C}_6\text{H}_5)_2]_2$ などを挙げることができる、これらのうち、上記一般式(1)中のZにおける $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ がアリール基、例えばフェニル基、キシリル基、ベンジル基などであるもの、例えば $\text{RuH}_2 [\text{P (C}_6\text{H}_5)_3]_4$ 、 $\text{RuH}_2 [\text{P (C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3]_4$ などが好ましい。

【0037】これらのルテニウム化合物は純粋なものである必要はなく、不純物を含むものであってもよい。これらのルテニウム化合物の合成法については「INORGANIC SYNTHESIS」に記載されている。

【0038】水素化触媒である特定のルテニウム化合物の使用量は、水素化されるべき開環重合体に対し、Ru金属の濃度で10～500ppmであり、好ましくは15～300ppm、特に好ましくは20～200ppmである。特定のルテニウム化合物の使用量が10ppmの未満の場合には反応速度が遅くなり、一方500ppmを超える場合には、水素化触媒を多量に用いることに比例した効果を得ることはできず、しかも使用に供された触媒を十分に回収することが困難となるので、コストが高いものとなる。なお、特定のルテニウム化合物は予め別に調製したものをを用いてもよいし、特定のルテニウム化合物を形成するための各原料を反応系に添加してもよい。

【0039】<水素化反応溶媒>本発明による水素化反応は、水素化されるべき開環重合体が液体である場合および比較的低温で溶融するものである場合には、溶媒を用いることなしに行うことが可能であるが、通常は開環重合体を溶媒に溶解し、この溶液について水素化反応を行う。

【0040】本発明の方法において使用される水素化触媒は、溶媒の種類によって反応活性が影響されないものであり、従って本発明において溶媒として用いられるものは、対象とする開環重合体を溶解し、しかもそれ自体が水素化されないものであれば、いずれの溶媒であってもよい。具体的には前記開環重合反応溶媒と同様のものを挙げることができる、これらのうち、芳香族炭化水素、特にキシレン、エチルベンゼンおよびこれらの混合物などが好ましい。

【0041】水素化反応処理に付される開環重合体溶液の濃度は、特に限定されるものではないが、通常、1～80重量%であることが好ましく、更に好ましくは5～50重量%、特に好ましくは10～40重量%である。一般に、開環重合体溶液の濃度が小さい場合は経済的に不利であり、濃度が過大であると溶液の粘度が大きくなるため、反応速度が低下する傾向があるが、本発明においては、高濃度であっても比較的水素化しやすい。

【0042】<水素化反応>水素化反応の温度は通常、0～200℃とされ、好ましくは80～170℃であ

る。この温度が低い場合には大きい反応速度が得られず、一方温度が高過ぎると触媒が失活するおそれがあるので好ましくない。

【0043】反応系の圧力は通常、1～200kg/cm²とされ、好ましくは2～150kg/cm²であり、更に好ましくは5～120kg/cm²である。圧力が低過ぎる場合には大きい反応速度が得られず、一方圧力を高くすると大きい反応速度が得られるが、装置として高価な耐圧装置が必要になるので経済的でない。

【0044】反応に要する時間は、開環重合体の濃度、圧力とも関連するが、通常、10分間～100時間の範囲で選定される。

【0045】本発明において用いられる特定のルテニウム化合物は、開環重合触媒が(a)タングステン化合物、モリブデン化合物およびチタン化合物から選ばれる1種以上の化合物と、(b)有機アルミニウム、有機リチウム、有機スズから選ばれる1種以上の化合物とからなる場合には、この開環重合触媒によって被毒されない。従って、開環重合反応後の重合体溶液に水素化触媒(特定のルテニウム化合物)を直接添加して、開環重合触媒の共存下で水素化反応を行い、水素化反応終了後に開環重合触媒と水素化触媒を同時に除去する手段を採用することができる。そしてこの場合には、重合体溶液からの開環重合触媒の除去工程、開環重合体の回収工程および開環重合体の溶媒への溶解工程などの工程が省略されるので、工業的实施において好適である。

【0046】上記のように、水素化触媒である特定のルテニウム化合物が開環重合触媒によって被毒されない場合には、開環重合反応終了後の重合体溶液をそのまま用いて水素化反応を行っても水素化率が低下することはないが、水素化反応における反応速度が高い場合には水素化反応中に重合体の分子量の増加が起こることがあるので、開環重合反応によって得られた重合体溶液に活性水素化物を添加し、その後に水素化触媒を添加することが好ましい。ここに活性水素化物としては、水、アルコール、フェノール、アミン、カルボン酸、無機酸などを挙げることができる、特に好ましくは、アルコールおよびアミンである。活性水素化物の添加量は開環重合触媒の金属に対し当量比で通常0.1～1000倍とされ、好ましくは0.5～500倍、更に好ましくは1～100倍である。活性水素化物の添加量が過大である場合には反応活性が低下することがある。

【0047】<水素化触媒の除去>水素化反応の終了後、水素化触媒は吸着剤による吸着分離法、有機酸および/または無機酸の存在下に水または低級アルコールによる洗浄除去法など公知の手段により、反応溶液から分離回収される。

【0048】反応溶液から開環重合体水素化物を分離回収するためには、重合体溶液から重合体を回収する際に通常使用される方法をそのまま用いればよく、例えば反

応溶液と水蒸気を直接接触させる水蒸気凝固法、反応溶液に貧溶媒を添加して重合体を沈澱させる方法、反応溶液を容器内で加熱して溶媒を留去させる方法、ベント付押出機で溶媒を除去しながらペレット化まで行う方法などを挙げることができ、開環重合体水素化物および用いた溶媒の性質などに応じて適宜の方法を採用することができる。

【0049】本発明によって得られる開環重合体水素化物には、その目的に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、着色剤、顔料などを添加することができる。その添加手段としては、水素化反応終了後の重合体溶液に添加する手段、開環重合体水素化物をペレット化する時に添加する手段などがあり特に限定されるものではない。

【0050】本発明によって得られる開環重合体水素化物は耐熱性、耐候性、耐オゾン性、絶縁性、浚水性、ガス透過性が高いものであり、広範囲の用途に使用することができ、例えばレンズ、光ディスク基板、光ファイバーなどの光学材料のほか、絶縁膜、窓ガラス、自動車ガラス、フィルム、シートおよび一般成形材料として各種成形品の製造に用いることができる。

【0051】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。なお、以下の実施例および比較例において、水素化率の値は、100MHzで測定された核磁気共鳴吸収スペクトル(NMR)において、 $\delta = 4.5 \sim 6.0$ ppmの炭素-炭素二重結合に帰属されるピークが水素化反応によって減少する大きさを基礎として算出されたものである。

【0052】＜開環重合体の合成例＞

① 合成例1

窒素ガスで置換された反応容器内に、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン、[特定単量体]500gと、トルエン1700mlと、1-ヘキセン[分子量調節剤]83gと、WC16のクロロベンゼン溶液[開環重合触媒：濃度0.05モル/l]8.5mlと、ジエチルアルミニウムクロリドのトルエン溶液[開環重合触媒：濃度0.8モル/l]11mlとを加え、60℃で4時間開環重合反応を行って濃度24重量%の重合体溶液(以下「重合体溶液A」という)を得た。この重合体溶液Aを多量のメタノール中に投入して開環重合体を析出させて破碎、濾別し、洗浄および乾燥して492gの開環重合体(以下「開環重合体A」という)を得た。

【0053】② 合成例2

トルエンをクロロベンゼンに代えたこと以外は合成例1と同様の方法により開環重合反応を行い、これにメタノールを5g添加して濃度24重量%の重合体溶液(以下「重合体溶液B」という)を得た。

【0054】③ 合成例3

特定単量体として8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン500gを用いたこと以外は、合成例1と同様にして開環重合反応を行って重合体溶液を得、更に、合成例1と同様の操作を行って開環重合体(以下「開環重合体C」という)を得た。

【0055】④ 合成例4

特定単量体として8, 8, 9-トリフルオロ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン500gを用いたこと以外は、合成例2と同様にして開環重合反応を行って重合体溶液(以下「重合体溶液D」という)を得た。

【0056】[実施例1]合成例1で得た開環重合体Aの80gをトルエン320gに溶解して濃度20重量%の重合体溶液を調製し、この重合体溶液を、電磁誘導攪拌機を備えてなる高圧オートクレーブ内に仕込み、RuH₂[P(C₆H₅)₃]₄〔「INORGANIC SYNTHESIS VOL. 15」に従って製造したルテニウム化合物〕91mgとを水素化触媒として添加した。次いで、高圧オートクレーブ内に水素ガスを導入した後、攪拌しながら165℃まで昇温させた。このときの圧力は100kg/cm²であった。この温度で4時間保って水素化反応させ、温度を室温まで戻し、水素ガスを放出させ、その後反応溶液を塩酸-メタノール溶液で凝固させ、真空乾燥して開環重合体水素化物を得た。

【0057】[実施例2]開環重合体Aに代えて、合成例3で得た開環重合体Cの80gを用いたこと以外は実施例1と同様にして水素化反応を行って開環重合体水素化物を得た。

【0058】[実施例3]合成例1で得た重合体溶液Aの400gを高圧オートクレーブ内に仕込み、水素化触媒の使用量を55mgに変更したこと以外は実施例1と同様にして水素化反応を行って開環重合体水素化物を得た。

【0059】[実施例4]合成例2で得た重合体溶液Bの400gを高圧オートクレーブ内に仕込み、水素化触媒の使用量を55mgに変更したこと以外は実施例1と同様にして水素化反応を行って開環重合体水素化物を得た。

【0060】[実施例5]水素化触媒として、RuH₂[P(C₆H₅)₃]₄に代えて、RuH₄[P(C₆H₅)₃]₃42mgを用いたこと以外は実施例3と同様にして水素化反応を行って開環重合体水素化物を得た。

【0061】[実施例6]重合体溶液Bに代えて合成例4で得た重合体溶液Dを用いたこと以外は実施例4と同様にして水素化反応を行って開環重合体水素化物を得た。

【0062】[実施例7]水素化触媒として、RuH₂

11

[P(C₆H₅)₃]₄に代えて、RuH₂[C(C₆H₅)₂PC₂H₄P(C₆H₅)₂]₂ 43mgを用いたこと以外は実施例4と同様にして水素化反応を行って開環重合体水素化物を得た。

【0063】〔比較例1〕水素化触媒として、RuH₂[P(C₆H₅)₃]₄に代えて、RuCl₂[P(C₆H₅)₃]₃ 76mgを用いたこと以外は実施例3と同様にして水素化反応を行って開環重合体水素化物を得た。

【0064】〔比較例2〕水素化触媒として、RuH₂ [P(C₆H₅)₃]₄に代えて、活性炭に担持した5*

12

*%パラジウム触媒(エヌ・イー・ケムキャット製) 4gを用いたこと以外は実施例3と同様にして水素化反応を行って開環重合体水素化物を得た。

【0065】以上のようにして得られた重合体水素化物の各々について水素化率を測定した。結果を後記表1に示す。また、水素化反応前後における重合体の固有粘度(η_{inh})の測定結果(クロロホルム中、30℃、0.5g/dl)を併せて表1に示す。

【0066】

【表1】

	開環重合体	水素化触媒(特定のルテニウム化合物)		水素化率 (%)	固有粘度	
		種類	重合体に対するRu金属濃度(PPM)		水素化反応前	水素化反応後
実施例1	開環重合体A または重合体溶液	RuH ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄	100	99.5	0.46	0.47
実施例2	開環重合体C	RuH ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄	100	99.7	0.45	0.45
実施例3	重合体溶液A	RuH ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄	50	99.8	0.46	0.47
実施例4	重合体溶液B	RuH ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄	50	99.5	0.45	0.46
実施例5	重合体溶液A	RuH ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄	50	99.4	0.46	0.47
実施例6	重合体溶液D	RuH ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄	50	99.5	0.46	0.46
実施例7	重合体溶液B	RuH ₂ [C(C ₆ H ₅) ₂ PC ₂ H ₄ P(C ₆ H ₅) ₂] ₂	50	99.5	0.45	0.45
比較例1	重合体溶液A	RuCl ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₃	100	50.3	0.46	0.47
比較例2	重合体溶液A	パラジウム担持触媒	100	38.4	0.46	—

【0067】表1の結果から理解されるように、本発明の方法によれば、水素化されるべき重合体が、炭素-炭素二重結合の近傍に大きな原子団による基を有するテ

ラシクロドデセン化合物の開環重合体であっても、非常に少ない量の水素化触媒によって極めて高い水素化率で水素化することができる。

13

【0068】このように、当該開環重合体が嵩高いトリシクロドデカン環の存在による大きな立体障害を有するものであって、通常の方法によっては高い水素化率を達成することができない重合体であること、使用する水素化触媒が、構造の比較的簡単な共役ジエン化合物の重合体の水素化反応におけるよりも顕著に高い活性を示し、少量で非常に高い水素化率が得られること、並びに当該「水素化率」が100MHzで測定された核磁気共鳴スペクトルを基礎とするものであって非常に厳密な値であることを考慮するとき、本発明のように高い水素化率が実現されることは、真に驚くべきことと言うべきである。

14

【0069】

【発明の効果】本発明の方法によれば、特定のルテニウム化合物よりなる水素化触媒を用いるため、水素化されるべき重合体が、テトラシクロドセン化合物の開環重合体であっても、少ない量の水素化触媒によってこれを極めて高い水素化率で水素化することができ、しかも容易に水素化反応を実行することができ、また水素化反応処理に付されるものが開環重合体溶液である場合にも、当該開環重合体溶液のゲル化が抑制され、結局、開環重合体濃度の高い重合体溶液を水素化反応に供することができ、この点においても、工業的に有利に水素化反応を高い効率で実行することができる。

10

フロントページの続き

(72) 発明者 松木 安生

東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内